

(61)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

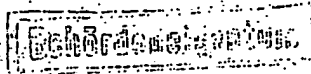
C 08 g, 47/02

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 47/02



(10)

Offenlegungsschrift 1959 842

(11)

(21)

Aktenzeichen: P 19 59 842.6

(22)

Anmeldetag: 28. November 1969

(43)

Offenlegungstag: 17. September 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität:

(32)

Datum: 29. November 1968

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 780290

(54)

Bezeichnung: Vulkanisierbare Organopolysiloxangemische und Verfahren zur Vulkanisation von Organopolysiloxanen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Stauffer-Wacker Silicone Corp., Adrian, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Beil, Dr. W.; Hoeppener, A.; Wolff, Dr. H. J., Rechtsanwälte,
6230 Frankfurt-Höchst

(72)

Als Erfinder benannt: Pepe, Anthony Enrico, Wilton, Connecticut (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

1959842

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPFNER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

27. Nov. 1969

623 FRANKFURT AM MAIN - HÖCHST
ADELONSTRASSE 58

Unsere Nr. 15948

Stauffer-Wacker Silicone Corporation
Adrian, Mich., U.S.A.

Vulkanisierbare Organopolysiloxangemische und Verfahren
zur Vulkanisation von Organopolysiloxanen.

Die vorliegende Erfindung betrifft vulkanisierbare (curable) Organopolysiloxane, besonders vulkanisierbare Organopolysiloxane mit verbesserten physikalischen Eigenschaften und insbesondere vulkanisierbare Organopolysiloxangemische, bei denen neue Vulkanisationssysteme angewandt werden.

Obwohl Siliconkautschuke für viele Verwendungen in der Industrie geeignet sind, sind sie doch für einige Verwendungen, bei denen hohe Dehnungs-, hohe Zerreißfestigkeits- und niedrige Durometerwerte erforderlich sind, ungeeignet.

Zur Verbesserung dieser Eigenschaften wurden verschiedene Vulkanisationssysteme untersucht, um geeignete

009838/2087

BAD ORIGINAL

nete, bei Raumtemperatur vulkanisierbare Organopolysiloxanelastomere mit verbesserten Dehnungs-, Zerreißfestigkeits- und Durometerwerten herzustellen.

Bei einem der ersten Systeme zur Herstellung von Silikonelastomeren wurden die polymeren, saure Gruppen enthaltenden Siloxane zur Bildung eines Silikonelastomeren mit verbesserten Eigenschaften mit einem Alkylsilikat versetzt. Obwohl mit diesem System geeignete Elastomere hergestellt werden konnten, entstanden als Nebenprodukte korrosive Stoffe, die das System ungeeignet werden ließen. Dieses System wurde später durch Verwendung von Kohlenwasserstoffoxysilikaten und Katalysatoren, die aus den Metallsalzen von Carbonsäuren bestehen, verbessert, um blasenfreie und von korrosiven Substanzen freie Elastomere zu bilden. Dies führte jedoch zu einem System mit erheblich erhöhter Vulkanisationszeit. Zur Verkürzung der Vulkanisationszeit und zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften wurde ein System untersucht, bei dem ein hydroxyliertes, eine geringe Menge Organo-Wasserstoff-Siloxan enthaltendes Diorganopolysiloxan verwandt wurde. Obwohl die Vulkanisationszeit annehmbar war, wurden durch die Entwicklung von Wasserstoff in den dicken Abschnitten des elastomeren Materials Hohlräume gebildet. Aus diesem Grunde ist ein System für die Herstellung eines Siliconkautschuks mit verbesserten Dehnungs-, Zerreißfestigkeits- und Durometerwerten für viele Verwendungen in der Industrie wünschenswert und von Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein

009838/2087

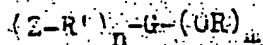
BAD ORIGINAL

- 3 -

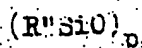
vulkanisierbares Organopolysiloxangemisch, ein vulkanisierbares Organopolysiloxangemisch mit verbesserten Eigenschaften, ein neues Vulkanisationsverfahren und ein neues Vulkanisationssystem, mit dem sich von hochräumigen freien Siliconkautschuken herstellen lassen, bereitstellen.

Die vorstehend genannten und weitere, aus der nachstehenden Beschreibung ersichtliche Ziele werden erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß - allgemein ausgedrückt - ein vulkanisierbares Organopolysiloxan - gemisch bereitgestellt wird, bei dem ein endständige Hydroxylgruppen enthaltendes Organopolysiloxan in der Gegenwart eines metallorganischen Katalysators mit einem Vulkanisationsmittel oder einem Gemisch von Vulkanisationsmitteln kombiniert wird.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein bei Raumtemperatur vulkanisierbares Organopolysiloxangemisch, bei dem ein Organopolysiloxan, dessen Siliziumatom an Hydroxylgruppen gebunden ist, mit einer Viskosität von mindestens etwa 100 Cp bei 25°C mit einem Vulkanisationsmittel der allgemeinen Formel



in der G ein Siliziumatom oder eine Siloxangruppe der allgemeinen Formel



009838/2087

BAD ORIGINAL

bedeutet, in der R einen organischen Rest oder einen halogensubstituierten organischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R'' einen organischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Z einen funktionellen Rest mit vicinalen Kohlenstoffatomen, an die ein Oxidationsauerstoff gebunden ist, einen Cyano- oder Carboxyrest, m eine Zahl von 2 bis 3, n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und die restlichen Valenzen des Siliziumatoms durch mit R'' bezeichnete Reste abgesättigt werden können, und p eine Zahl von 2 bis 10 bedeutet.

Spezifische Beispiele für R-Reste, die erfindungsgemäß verwandt werden können, sind Alkylreste, z.B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- und Decylreste; Arylreste, z.B. Phenyl-, Xenyl- und Naphthylreste; Aralkylreste, z.B. der Benzylrest; Alkarylreste, z.B. Tölyl- und Xylölylreste; halogenierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. Chlormethyl-, Bromphenyl-, Tetrafluoräthyl-, Fluoräthyl-, Trifluor-tölyl-, Hexafluoroxyl-, Heptachlorxenylreste und dergleichen.

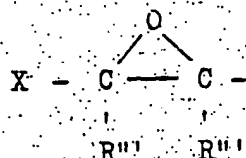
Zu den zweiwertigen, durch R' dargestellten Resten gehören Alkylene, z.B. Äthylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Octamethylen- und Decamethylenreste; Arylene, z.B. der Phenylene und Gruppen von Kohlenstoffatomen, die in Form von Ätherbindungen -C-O-C- miteinander verbunden sind. Zu den organischen, vorstehend mit R'' bezeichneten Resten gehören einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte einwertige Koh-

009838/2087

BAD ORIGINAL

lenwasserstoffreste und Cyanoalkylreste.

Der vorstehend durch Z dargestellte Oxiranrest wird durch die allgemeine Formel



dargestellt, in der R''' ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest und X ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Rest bedeuten, der aus einem einzigen Kohlenstoffatom oder einer Gruppe von Kohlenstoffatomen besteht, die durch Einfach- oder Mehrfachbindungen, die zusätzliche Reste, z.B. Wasserstoffatome, Alkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Amino-, cyclische Kohlenwasserstoffreste oder deren Kombinationen besitzen, miteinander verbunden sind. Beispiele geeigneter Kohlenstoffhaltiger Reste sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, heterocyclische Reste und deren Kombinationen. Außerdem kann X auch ein oder mehrere, an die vicinalen Kohlenstoffatome gebundene Oxiransauerstoffatome enthalten. Wenn die R'''(s) mit den vicinalen Kohlenstoffatomen zusammengefaßt werden, können sie einen cyclischen Rest, z.B. einen mit anderen Resten z.B. Alkyl-, Arylsubstituenten und dergleichen substituierten oder nichtsubstituierten Cyclohexanring oder Cyclopentanring bedeuten. Beispiele für Epoxygruppenhaltige Silikonverbindungen sind also Monoepoxyde und

Polyepoxyde, insbesondere Monoepoxyde, Diepoxyde und Triepoxyde oder deren Gemische.

Neben seiner Bedeutung als Cyanorest ($-\text{CN}$) bedeutet Z auch einen Carboxyrest ($-\text{OOCR}''$), in dem R'' ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff- oder ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest ist. Beispiele für geeignete Carboxyreste sind Monoacylreste von Carbonsäuren, z.B. Acetoxy-, Propionyloxy-, Valeryl-, Caproyloxy-, Myristoyloxy-, Stearoyloxy-, Acryloxy- oder Methacryloxyreste.

Beispiele geeigneter Silane und Siloxane sind γ -Glycidoxypropyltriäthoxysilan, 4,5-Epoxy-pentatriäthoxysilan, γ -Glycidoxypropyltripropoxysilan, ω -Glycidoxybutyltriäthoxysilan, γ -Glycidoxypropyltributoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, ω -Glycidoxyhexyltriäthoxysilan, ω -Glycidoxyoctyltriäthoxysilan, ω -Glycidoxyhexyltributoxysilan, Glycidoxy-o,p-phenyltriäthoxysilan, 5,6-Epoxyhexyltrimethoxysilan, 5,6-Epoxyhexyltributoxysilan, 7,8-Epoxyoctyltrimethoxysilan, 7,8-Epoxyoctyltripropoxysilan, 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan, 9,10-Epoxydecyltripropoxysilan, 3-3,4-(Epoxy-cyclohexyl)äthyltrimethoxysilan, 3-3,4-(Epoxy-cyclohexyl)propyltributoxysilan, 3-Cyanoäthyltriäthoxysilan, 3-Cyanoäthyltributoxysilan, γ -Cyanopropyltriäthoxysilan, ω -Cyanohexyltriäthoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, ω -Methacryloxybutyltrimethoxysilan und dergleichen.

Die Organopolysiloxane mit endständigen Hydroxylresten werden durch die allgemeine Formel:

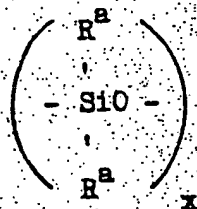
009838/2087

BAD ORIGINAL

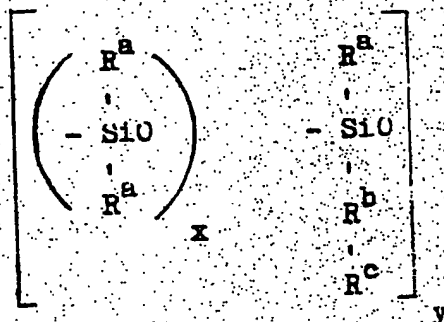
- 7 -



dargestellt, in der Q einen Siloxanrest der allgemeinen Formel



oder einen modifizierten Siloxanrest der allgemeinen Formel



bedeuten kann, in der der Rest R^a , der gleich oder verschieden sein kann, einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste oder Cyanoalkylreste, R^b einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, R^c einen polymeren, durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an R^b gebundenen organischen

009838/2087

BAD ORIGINAL

Rest, x eine Zahl von 1 bis 20.000 und y eine Zahl von 1 bis 500 bedeuten.

In der vorstehenden Formel bedeutet R^a Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylreste; Arylreste, z.B. Phenyl- oder Diphenylreste; Alkarylreste, z.B. Toly-, Xyl- oder Äthylphenylreste; Aralkylreste, z.B. Benzyl- oder Phenäthylreste oder Halogenarylreste, z.B. Chlorphenyl-, Tetrachlorphenyl- oder Difluorphenylreste. R^b bedeutet einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. einen Äthylen-, Trimethylen-, Tetramethylen- oder Hexamethylenrest. R^c ist ein Polymeres oder Copolymeres, das durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit einem zweiwertigen, vorstehend durch R^b dargestellten Kohlenwasserstoffrest an das Organopolysiloxan gebunden ist.

Die flüssigen, endständige Hydroxylreste enthaltenden Organopolysiloxane werden weiterhin durch Viskositäten von etwa 100 Cs bis 2.000.000 Cs, und vorzugsweise von etwa 1.000 bis 50.000 Cs, bei 25°C charakterisiert. Meistenteils variieren solche Organopolysiloxane zwischen fließfähigen (pourable) und viskosen Flüssigkeiten, die, wenn sie ausgegossen werden, langsam fließen. Solche Organopolysiloxane werden weiterhin durch ein Verhältnis von organischem Rest zu Siliziumatom von etwa 1,9 : 1 bis 2 : 1 charakterisiert und enthalten einen an jedes der endständigen Siliziumatome der polymeren Kette gebundenen Hydroxylrest.

Die modifizierten Organopolysiloxane mit endständigen Hydroxylgruppen werden durch Abstraktion von Wasser -

stoff aus dem Silikonpolymeren in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators, um so für das Aufpfropfen eines organischen Polymeren eine aktive Stelle zu bilden, hergestellt.

Mit dem Ausdruck "modifiziertes Organopolysiloxan" sollen Gemische umfaßt werden, die ein Organopolysiloxan- (Silicon-) Polymeres und ein organisches Polymeres enthalten, bei dem das organische Polymere ganz oder teilweise durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an das Silikonpolymere gebunden ist.

Erfindungsgemäß läßt sich jedes Silikonpolymere verwenden, da diese Polymeren anscheinend fähig sind, unter günstigen Bedingungen einige freie Radikale oder aktive Stellen zu bilden. Es sollte also ein solches Silikonpolymeres eingesetzt werden, das eine wesentliche oder beträchtliche Anzahl von freien Radikalen bilden kann, und es sollte im wesentlichen nicht dazu neigen, unter den angewandten Bedingungen weitere Polymerisationen einzugehen. Vorzugsweise besitzt das Silikonpolymere an die Siliziumatome gebundene niedere Alkylreste, da diese der Wasserstoffabstraktion zugänglicher sind als andere Reste.

Beispiele geeigneter Silikonpolymere und -copolymere, die zur Bildung der modifizierten Organopolysiloxane eingesetzt werden können, sind flüssige Siloxane mit endständigen Hydroxylresten, z.B. flüssiges Dimethylsiloxan, flüssiges Methylphenylsiloxan sowie Copolymere von Dimethylsiloxan- und Phenylmethyl- oder Diphenylsiloxaneinheiten.

Jedes polymerisierbare organische Monomere mit aliphatischen olefinischen Bindungen kann auf das Siliconpolymere aufgepfropft werden. Beispiele für geeignete olefinische Verbindungen sind niedermolekulare geradkettige Kohlenwasserstoffe, z.B. Äthylen, Propylen oder Butylen; Vinylhalogenide, z.B. Vinylchlorid oder Vinylfluorid; Vinylester von organischen Säuren, z.B. Vinylacetat, Styrol oder Ring-substituierte Styrole und andere vinylaromatische Verbindungen, z.B. Vinylpyridin und Vinylnaphthylen; Acrylsäure und Derivate der Acrylsäure einschließlich der Salze, Ester und Amide und Acrylnitril; n-Vinylverbindungen, z.B. n-Vinylcarbazol, n-Vinylpyrrolidon und n-Vinylcaprolactam und Vinylsiliziumverbindungen, z.B. Vinyltriäthoxysilan. Andere verwendbare Monomere sind disubstituiertes Äthylen einschließlich Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidencyanid; Methacrylsäure und die von ihr abgeleiteten Verbindungen, z.B. die Salze, Ester und Amide sowie Methacrolein, Methacrylnitril und dergleichen. Die Monomeren können allein oder in Kombination von zwei oder sogar mehr Monomeren verwandt werden.

Das Pfropfen läßt sich am schnellsten unter Verwendung eines freien Radikal-Initiators, gewöhnlich organischen Peroxyden, durchführen, obwohl sich andere freie Radikale bildende Initiatoren, z.B. Azoverbindungen, bei denen beide N-Atome der Azobindung an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden sind und die verbleibenden Valenzen des tertiären Kohlenstoffatoms durch Nitril-, Carboxyl-, ~~Alkyl~~, Cycloalkylen- oder Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen abgesättigt sind, ebenfalls verwenden lassen. Neben den vorstehend er-

wähnten Initiatoren kann die Bildung von freien Radikalen auch durch Verwendung von ionisierender Strahlung erfolgen (ionizing radication?).

Beispiele für Peroxyde, die sich in dieser Erfindung verwenden lassen, sind Hydroperoxyde, z.B. t-Butylhydroperoxyd, Cumolhydroperoxyd, Decylenhydroperoxyd; Dialkylperoxyde, z.B. Di-t-butyl- und Di-cumylhydroperoxyd; cyclische Peroxyde, z.B. Ascaridol und 1,5-Dimethylhexan-1,5-peroxyd und Perester, z.B. t-Butylperbenzoat, t-Butylperoxyisopropylcarbonat und t-Butylperoctoat; Ketonperoxyde, z.B. Acetonperoxyd und Cyclohexanonperoxyd.

Die Menge des angewandten, freie Radikale bildenden Initiators ist nicht kritisch; folglich eignet sich jede Menge, mit der sich ein merklicher Pfropf-Grad erzielen läßt. Im allgemeinen reichen in den meisten Fällen, bezogen auf das Monomergewicht, schon 0,05 % der aktiveren Peroxydinitiatoren aus. Wenn jedoch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erwünscht wird, dann können 3 oder sogar mehr Prozent des Initiators verwandt werden.

Gegebenenfalls können die nicht-umgesetzten Monomeren durch jede herkömmliche Technik, z.B. durch Destillation, Lösungsmittelextraktion oder selektive Lösungsmittelfraktionierung, von den Pfropfprodukten getrennt werden.

Zur Herstellung der vulkanisierbaren Organopolysiloxane werden die endständige Hydroxylgruppen

009838/2087

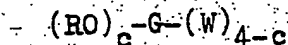
BAD ORIGINAL

enthaltenden Organopolysiloxane in der Gegenwart eines metallorganischen Katalysators mit polyfunktionellen Silanen oder polyfunktionellen Siloxanen oder deren Gemischen gemischt. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind Metallsalze und vorzugsweise die Metallsalze von Carbonsäuren; zu diesen gehören die Blei-, Zinn-, Zircon-, Eisen-, Cadmium-, Titan-, Calcium- und Mangansalze der Carbonsäuren. Die vorstehend genannten Metallsalze der Carbonsäuren lassen sich durch die Eigenschaften charakterisieren, daß der Carbonsäurerest weniger als 14 und vorzugsweise von 3 bis 14 Kohlenstoffatome enthält. Vorzugsweise ist das Salz in den Organopolysiloxanen löslich, obwohl sich auch unlösliche Salze verwenden lassen, wenn sie in dem System gut dispergiert sind. Beispiele für verwendbare Metallsalze von Carbonsäuren sind die Naphthenate, Propenate, Butyrate, Hexanate, Oleate, Benzoate, Laurate, Linoleate, Stearate und Octate der vorstehend genannten Metalle. Andere metallorganische Verbindungen, die sich als Katalysatoren eignen, sind Dibutylzinnbutoxychlorid, Bis(acetoxybutylphenylzinn)oxyd, Bis(acetoxydibutylzinn)oxyd, Bis(dimethyloctylzinn)oxyd, Bis(tribenzylzinn)oxyd, Bis(tributylzinn)oxyd, Benzylbutylphenylzinnhydroxyd oder Di-*t*-butylchlorzinnhydroxyd. Diese Katalysatoren können entweder in einem inerten Lösungsmittel dispergiert sein und dann dem Organopolysiloxangemisch zugesetzt werden, oder sie können auf einem Füllstoff dispergiert sein und anschließend mit dem Organopolysiloxan vermahlen werden. Beispiele geeigneter Kohlenwasserstofflösungsmittel sind Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel, z.B. Perchloräthylen oder Chlorbenzol; organische Äther, z.B.

Diäthyläther, Dibutyläther und dergleichen, oder flüssige, Hydroxylgruppen-freie Polysiloxane. Vorzugsweise sind die Lösungsmittel ausreichend flüchtig, daß sie bei sehr niedrigen Temperaturen verdampfen..

Die in diesen Vulkanisationssystemen eingesetzten Katalysatoren sind in Minimalmengen, z.B. von etwa 0,05 bis 2 %, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 1 %, bezogen auf das Gewicht des Gemisches, wirksam. Gegebenenfalls kann ein Gemisch aus zwei oder mehreren Katalysatoren verwandt werden.

Gemäß einer anderen Ausführungsform lassen sich die Polyalkoxysilane der allgemeinen Formel



oder Polyalkoxysiloxane, bei denen die Siliciumatome durch Si-O-Si-Bindungen gebunden und die übrigen Valenzen durch W oder OR abgesättigt sind, in Verbindung mit den bisher beschriebenen Vulkanisationsmitteln zur Bildung eines Silicon-Kautschuks mit den gewünschten Eigenschaften verwenden. In der vorstehend genannten Formel haben G und R die gleichen Bedeutungen wie vorstehend angegeben. W bedeutet einen organischen Rest und c eine Zahl von 2 bis 4. Darüber hinaus kann W das gleiche wie R oder einen der allgemeinen Formel OR entsprechenden Alkoxy- oder Aryloxyrest - wobei R beispielsweise zur gleichen Gruppe gehört wie das

vorstehende R - oder auch verschiedene halogenierte Derivate dieser Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylreste bedeuten, die über ein Sauerstoffatom mit den Siliciumatomen verbunden sind. Daher können die Halogene, beispielsweise Chlor und Brom etc. in jeder Stellung in dem Alkylrest oder Arylrest gebunden und in beliebiger Anzahl vorhanden sein.

Geeignete Organosilikate sind beispielsweise Äthyltrimethoxysilan, Methylbutoxydiäthoxysilan, Propyltripropoxysilan, Methyltriäthoxysilan, Äthyltriäthoxysilan, Äthylorthosilikat und n-Butylorthosilikat. Beispiele für Alkylpolysilikate sind Äthylpolysilikat, Isopropylpolysilikat, Butylpolysilikat, Dimethyltetraäthoxydisiloxan, Trimethylpentabutoxytrisiloxan und partiell hydrolysierte Silikate wie Äthylsilikat "40".

Andere Verbindungen, die sich in dem Vulkanisationssystem zusammen mit den bisher beschriebenen polyfunktionellen Silanen oder Siloxanen verwenden lassen, sind Phenyltriäthoxysilan, Phenyltributoxysilan, Diphenyldiäthoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Propyltributoxysilan, Methyltriäthoxysilan und dergleichen.

Die Menge des in Verbindung mit polyfunktionellen Silanen oder Siloxanen einzusetzenden Polyalkoxysilane oder Polyalkoxysiloxans liegt im Bereich von etwa 20 bis 80 %, vorzugsweise von etwa 20 bis 60 und insbesondere von etwa 30 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen

auf das Gewicht der polyfunktionellen Silane oder Siloxane. Wenn die Menge 80 % übersteigt, wird die Vulkanisationsgeschwindigkeit nicht wesentlich erhöht. Wenn andererseits die Menge des Polyalkoxysilans oder Polyalkoxysiloxans unter etwa 20 % liegt, nehmen die Eigenschaften wie Dehnung, Zerreißfestigkeit und Härte erheblich ab.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Organopolysiloxangemische findet bei Raumtemperatur spontan nach dem Mischen des endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Organopolysiloxans mit dem Vulkanisationsmittel und dem metallorganischen Katalysator statt. Die Vulkanisation dauert bei Raumtemperatur im allgemeinen etwa 0,25 bis 24 Stunden. Gegebenenfalls kann die Vulkanisationsgeschwindigkeit dadurch wesentlich erhöht werden, daß das Verhältniß des jeweiligen Vulkanisationsmittels, d.h. des polyfunktionellen Silans oder Siloxans zu den Polyalkoxysilanen und Siloxanen verändert wird.

Verschiedene Füllstoffe können in die Organopolysiloxangemische eingearbeitet werden, um diesen gewünschte physikalische Eigenschaften zu verleihen. Füllstoffe dieser Art sind beispielsweise Titandioxid, Lithopone, Zinkoxid, Zirkonsilikat, Silicaaerogel, Eisenoxid, Diatomeenerde, Calciumcarbonat, gebranntes (fumed) Siliciumdioxid, ausgefälltes Siliciumdioxid, Glasfasern und dergleichen. Die Menge des eingesetzten Füllstoffes läßt sich offensichtlich in weiten Grenzen variieren, z.B. von etwa 10 bis 300 Gewichtsprozent

009838/2087

ORIGINAL INSPECTED

Füllstoff, bezogen auf das Gewicht des Organopolysiloxans, das endständige Hydroxylgruppen besitzt, die an Silicium gebunden sind. Die exakte Menge des eingesetzten Füllstoffs hängt von Faktoren wie z.B. der beabsichtigten Verwendung des Organopolysiloxans und der Art des eingesetzten Füllstoffs ab.

Zur Herstellung der hier beschriebenen Gemische werden lediglich die Bestandteile gemischt, wobei der metallorganische Katalysator und das Vulkanisationsmittel als letztes zugesetzt werden, da sich das Gemisch kurz nach dem Einarbeiten dieser Bestandteile in das endständige Hydroxylgruppen enthaltende Organopolysiloxan innerhalb von Minuten (in a matter of minutes) zu bilden beginnt und da nach 1 bis 2 Stunden eine Vulkanisation beobachtet werden kann. Die so gewonnenen Produkte weisen eine verbesserte Dehnung, eine verbesserte Zugfestigkeit und eine verminderte Härte gegenüber den in der Technik bekannten gewöhnlichen Organopolysiloxangemischen auf.

Die hier beschriebenen Gemische können vielfach Verwendung finden. Sie lassen sich beispielsweise bei der Herstellung von Zahnabdrücken verwenden. Ebenso können sie als Abdichtungsmasse für Verbindungsstellen zwischen nebeneinanderliegenden Abschnitten bei Autobahnen, als Isoliermaterial für elektrische Teile, als Material für Dichtungsscheiben, als Stoßdämpfer oder überall dort Verwendung finden, wo die bekannten, gewöhnlich (natural) synthetischen Kautschuke ungeeignet sind.

Die nachstehenden Beispiele, in denen alle Teile, wenn nicht anders angegeben, Gewichtsteile sind, dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1:

(a) Etwa 100 Teile eines flüssigen, endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans (2000 Cps) wurden 30 Minuten lang mit etwa 5 Teilen Äthylsilikat "40", etwa 65 Teilen mikronisierter Kiesel-erde (MINUSIL, 5 Mikron) und 10 Teilen Zinkoxid gemischt. Das Gemisch wurde mit etwa 0,3 Teilen Dibutylzinnbutoxychlorid versetzt und weitere 2 Minuten gemischt, wonach es in eine Preßform gegossen und zum Vulkanisieren bei Raumtemperatur abgestellt wurde. Die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Gemischs wurden nach 24 stündigem und dann wieder nach 7 tägigen Vulkanisieren bestimmt.

(b) Das vorstehend beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei das Äthylsilikat "40" durch etwa 5 Teile γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan ersetzt wurde.

(c) Das in dem vorstehenden Beispiel 1 (a) beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei das Äthylsilikat "40" durch 5 Teile β -Cyanoäthyltriäthoxysilan ersetzt wurde.

(d) Das Verfahren nach Beispiel 1 (a) wurde wiederholt, jedoch wurde das Äthylsilikat "40" durch β -3,4-

(Epoxy-cyclohexyl)äthyltriäthoxysilan ersetzt.

(e) Das Verfahren nach Beispiel 1 (a) wurde wiederholt, jedoch wurde Äthylsilikat "40" durch 5 Teile γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan ersetzt.

Die physikalischen Eigenschaften der nach dem Verfahren der vorstehenden Beispiele hergestellten vulkanisierten Organopolysiloxangemische wurden nach 24 Stunden und dann wieder nach 7 Tagen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Tabelle 1 erläutert.

Tabelle I:

Bei- spiel Nr.	Physikalische Eigenschaften							
	Zugfestigkeit kg/cm ²		Dehnung, %		Zerfallsfestigkeit kg/cm		Härte Shorehärte A	
	24 Stunden	7 Tage	24 Stunden	7 Tage	24 Stunden	7 Tage	24 Stunden	7 Tage
1(a)	28,1	45,7	165	145	---	3,56	48	55
1(b)	38,5	43,4	190	227	--	12,1	42	42
1(c)	45,6	46,2	223	217	--	7,3	44	44
1(d)	57,8	42,3	204	220	--	9,97	48	48
1(e)	27	27,8	230	239	--	9,62	47	47

009838/2087

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 2:

Es wurden verschiedene Organopolysiloxangemische hergestellt, wobei etwa 100 Teile Polydimethylsiloxan (2000 Cp), etwa 65 Teile mikronisierte Kieselerde (5μ), 10 Teile Zinkoxyd und 5 Teile eines Vulkanisationsmittels gemischt wurden; dann wurde jedes der so entstandenen Gemische mit 3 Teilen verschiedener Katalysatoren versetzt. Anschließend wurden die Gemische in Preßformen (mold) gegossen und bei Raumtemperatur vulkanisiert. Die Vulkanisationszeiten jedes der verschiedenen Gemische sind in Tabelle II wiedergegeben.

009838/2087

Tabelle II:

Beispiel Nr.	Vulkanisations- mittel	Vulkanisationszeit			
		Katalysatoren			
		DBTD, Stunde	DMTO, Stunde	DBT, Stunde	SO, Stunde
2(a)	GTMS	1,3	0,5	1,0	0,02
2(b)	B-3,4	8,0	2,1	2,9	0,05
2(c)	B-OES	1,1	0,6	0,6	0,02
2(d)	γ -MPS	1,1	0,6	0,6	0,03

DBTD = Dibutylzinndibutoxychlorid;
 DMTO = Bis(dimethylzinndilaurat)oxid;
 DBT = Dibutylzinndilaurat;
 SO = Stannooctoat;
 GTMS = γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan;
 B-3,4 = B-3,4-(Epoxycyclohexyl)äthyl-
 trimethoxysilan;
 B-OES = B-Cyanoäthyltriäthoxysilan;
 γ -MPS = γ -Methacryloxypropyltrimethoxy-
 silan.

009838/2087

Beispiel 3:

Es wurden mehrere vulkanisierbare Organopoly - siloxangemische hergestellt, wobei 100 Teile Polydimethylsiloxan (2000 Cp) mit etwa 65 Teilen mikronischer Kiesel Erde (5μ), 10 Teilen Zinkoxyd, 5 Teilen eines Vulkanisationsmittels und 0,5 Teilen Dibutylzinnbutoxy - chlorid versetzt wurden. Jedes Gemisch wurde in eine Preßform gegossen und bei Raumtemperatur vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Produkte wurden nach 48 Stunden und dann wieder nach 7 Tagen bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Produkte sind in Tabelle III wiedergegeben.

009838/2087

BAD ORIGINAL

Tabelle III:

Vulkanisa- tionsmittel		Physikalische Eigenschaften						
		48 Stunden			7 Tage			
		Zug- festig- keit, 2 kg/cm	Deh- nung %	Härte, Shore A	Zug- festig- keit, 2 kg/cm	Deh- nung %	Zer- reiß- festig- keit, kg/cm	Härte, Shore A
GTMS Teile	ES-40 Teile							
2,5	2,5	55,2	154	45	50,2	141	--	45
4,5	0,5	43,4	191	39	42,4	207	--	37
0,5	4,5	60,0	132	50	54,0	113	--	51
	<u>DDMS</u>							
2,5	2,5	36,4	237	25	40,2	302	--	27
4,5	0,5	45,8	209	27	43,3	248	--	32
	<u>QTMS</u>							
2,5	2,5	40,9	210	38	44,6	246	--	37
4,5	0,5	45,0	200	43	45,7	226	--	37
0,5	4,5	52,4	200	34	29,9	140	--	40

Tabelle III (Fortsetzung):

Vulkanisationsmittel		Physikalische Eigenschaften						
		48 Stunden			7 Tage			
CTMS	ES-40 Teile	Zugfestigkeit, 2 kg/cm	Dehnung %	Härte, Shore A	Zugfestigkeit, 2 kg/cm	Dehnung %	ZerreiBfestigkeit, kg/cm	Härte, Shore A
2,5	PTMS							
	2,5	46,2	264	32	44,9	330	8,9	31
4,5	0,5	50,7	241	32	48,7	272	8,72	32
	8-3,4							
2,5	2,5	47,7	267	36	44,8	224	7,83	36
4,5	0,5	52,3	216	36	51,7	265	8,54	34
0,5	4,5	45,0	212	36	39,7	217	9,43	38

Tabelle III (Fortsetzung):

Vulkanisationsmittel		Physikalische Eigenschaften					
		48 Stunden			7 Tage		
CTMS Teile	ES-40 Teile	Zug- festig- keit, 2 kg/cm	Deh- nung %	Härte, Shore A	Zug- festig- keit, 2 kg/cm	Deh- nung %	Härte, Shore A
ØTES	ES(P) DØDES						
2,5	0,2	50,0	209	35	53,8	271	33
0,5	0,36	48,4	214	35	51,9	286	32

GTMS = γ - Glycidoxypropyltrimethoxysilan; PTMS = Propyltrimethoxysilan;

ES-40 = Äthylsilicat "40"; ES(P) = Äthylsilicat (pur);

DØDES = Diphenyldiäthoxysilan; B-3,4- = B-3,4-(Epoxycyclohexyl)

ØTES = Phenyltriäthoxysilan; Äthyltrimethoxysilan.

Beispiel 4:

Es wurden mehrere vulkanisierbare Organopoly - siloxangemische hergestellt, wobei 100 Teile Poly - dimethylsiloxan (2000 Cp) mit etwa 30 Teilen mikronisierte Kieselerde (5μ), 25 Teilen Zinkoxyd und 0,5 Teilen eines Katalysators versetzt wurden. Jedes Gemisch wurde mit verschiedenen Mengen eines Vulkanisationsmittels vermischt, in eine Preßform gegossen und sieben Tage bei Raumtemperatur vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Produkte werden in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV:

Vulkanisationsmittel		Physikalische Eigenschaften									
CTMS Teile	DDES Teile	Katalysator +					Katalysator ++				
		Zugfestigkeit ² kg/cm	Dehnung %	ZerreiBfestigkeit kg/cm	Härte, Shore A	Zugfestigkeit ² kg/cm	Dehnung %	ZerreiBfestigkeit kg/cm	Härte, Shore A		
3,0	--	39,7	209	6,4	43	39	178	7,12	40		
2,0	1,00	27,2	290	--	20	43,7	252	8,19	20		
2,5	0,25	35,1	157	8,36	27	39,7	144	6,94	43		
2,5	0,50	43,5	152	8,36	45	38,7	139	8,19	47		
2,5	0,75	46,8	166	8,0	45	44,4	169	7,12	40		

+ - Dibutylzinndilaurat ;

++ - Bis(dimethylzinndilaurat) oxid;

CTMS = γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan;

DDES = Diphenyldimethoxysilan .

Beispiel 5:

Es wurden mehrere vulkanisierbare Organosiloxan-
gemische hergestellt, wobei 30 Teile MINUSIL (5 μ),
65 Teile Eisenoxyd und 0,5 Teile Dibutylzinnbutoxy-
chlorid mit 100 Teilen Polydimethylsiloxan (2000 Cp)
gemischt wurden. Jedes Gemisch wurde mit verschiedenen
Mengen eines Vulkanisationsmittels, das aus einem Ge-
misch aus 3,4-(Epoxy-cyclohexyl)äthyltrimethoxysilan
und Diphenyldiäthoxysilan oder Phenyltriäthoxysilan be-
stand, vermischt, in eine Form gegossen und 7 Tage bei
Raumtemperatur vulkanisiert. Die physikalischen Eigen-
schaften der verschiedenen Gemische wurden nach 48 Stun-
den und dann wieder nach 7 Tagen bestimmt. Diese Test-
ergebnisse sind in Tabelle V wiedergegeben.

009838/2087

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle V:

Vulkanisa- tionsmittel		Physikalische Eigenschaften							
		48 Stunden				7 Tage			
		Zug- festig- keit 2 kg/cm	Deh- nung %	Härte, Shore A	Zug- festig- keit 2 kg/cm	Deh- nung %	Zer- reiß- festig- keit kg/cm	Härte, Shore A	
4,0	B-3,4 Teile	1,0	33,8	168	42	36,5	165	6,05	42
2,5		2,5	38,2	243	37	37,4	223	6,59	38
		<u>ØTES</u>							
4,0		1,0	34,9	160	44	36,3	148	6,41	45
2,5		2,5	43,9	170	46	38,8	149	5,88	47
1,0		4,0	46,5	174	48	47,5	187	6,59	48

B-3,4 = B-3,4-(Epoxyocyclohexyl)äthyltrimethoxysilan;

DØDES = Diphenyldiäthoxysilan;

ØTES = Phenyltriäthoxysilan.

Beispiel 6:

Ein modifiziertes Organopolysiloxangemisch wurde hergestellt, indem in einen 1-Liter-Kolben etwa 125 Teile Styrol, etwa 102 Teile Butylacrylat, etwa 152 Teile Polydimethylsiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen (610 Cp) und etwa 1,1 Teile Di-t-butylperoxyd gebracht wurden. Das Gemisch wurde 24 Stunden auf 125°C erhitzt. Die verbleibenden Monomeren wurden bei etwa 125°C unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde eine weiße opake Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 14.500 Cp erhalten.

Es wurden mehrere vulkanisierbare Gemische hergestellt, wobei etwa 100 Teile des in vorstehender Weise hergestellten endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans mit etwa 0,5 Teilen Bis(dimethylauratzinn)oxyd gemischt wurden. Jedes Gemisch wurde mit unterschiedlichen Mengen γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan gemischt, in Testfolien (test sheets) gegossen und 7 Tage bei Raumtemperatur vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Testfolien werden in Tabelle VI wiedergegeben.

009838/2087

BAD ORIGINAL

Tabelle VI:

Physikalische Eigenschaften	γ - Glycidoxypropyltrimethoxysilan					
	5 Teile			7 Teile		
	24 Stunden	7 Tage	24 Stunden	7 Tage	24 Stunden	7 Tage
Zugfestigkeit, kg/cm ²	71,07	75,36	74,8	70,67		
Dehnung, %	327	346	272	306		
ZerreiBfestigkeit, kg/cm	34,18	35,2	38,3	38,0		
Härte, Shore A	82	77	83	81		

1959842

- 32 -

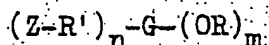
Obwohl spezifische Beispiele der Erfindung beschrieben wurden, soll die Erfindung nicht nur auf diese begrenzt sein, sondern alle, im Rahmen der beigefügten Ansprüche möglichen Variationen und Modifikationen umfassen.

009838/2087

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche:

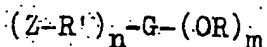
1. Vulkanisierbares Organopolysiloxangemisch gekennzeichnet durch ein endständige Hydroxylgruppen enthaltendes Organopolysiloxan, einen metallorganischen Katalysator und einem Vulkanisationsmittel der allgemeinen Formel



in der G ein Siliziumatom oder einen Siloxanrest, R einwertige Kohlenwasserstoffreste oder halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste, R' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Z einen Oxiranrest, einen Cyanorest oder einen Carboxyrest, m eine Zahl von 2 bis 3 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

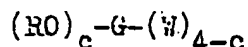
2. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß G der Formel ein Siliziumatom bedeutet.

3. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Gemisch von Vulkanisationsmitteln der allgemeinen Formeln



- 34 -

und

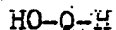


enthält, in der G ein Siliziumatom oder einen Siloxanrest, R einwertige Kohlenwasserstoffreste oder halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste, R' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Z einen Oxiranrest, einen Cyanorest oder einen Carboxyrest, W einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, halogenierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest, Alkoxyrest oder einen Aryloxyrest, c eine Zahl von 2 bis 4, m eine Zahl von 2 bis 3 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

4. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel Glycidioxyalkylentrialkoxysilan ist.

5. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel ein Gemisch aus einem Glycidioxyalkylentrialkoxysilan und einem Polyalkoxysiloxan ist.

6. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan die allgemeine Formel

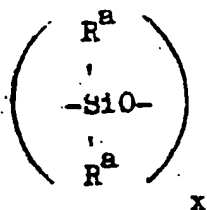


besitzt, in der Q ein Siloxanrest der allgemeinen Formel

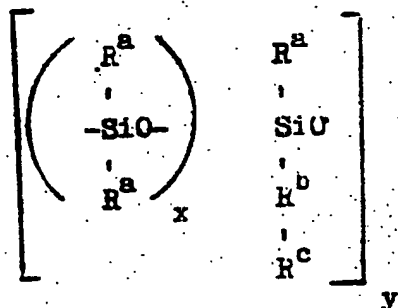
009838/2087

BAD ORIGINAL

- 35 -



oder ein Rest eines modifizierten Siloxans der allgemeinen Formel



bedeutet, in der R^a einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste oder Cyanoalkylreste, R^b einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, R^c einen polymeren, durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung an R^b gebundenen organischen Rest, x eine Zahl von 1 bis 20.000 und y eine Zahl von 1 bis 500 bedeuten.

7. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Metallsalz einer Carbonsäure ist.

009838/2087

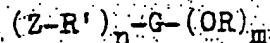
8. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel β -Cyanoalkylentrialkoxysilan ist.

9. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel ein Acryloxyalkylentrialkoxysilan ist.

10. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel ein Alkyl-substituiertes Acyloxyalkylentrialkoxysilan ist.

11. Organopolysiloxangemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationsmittel β -3,4-(Epoxy-cyclohexyl)äthyltrimethoxysilan ist.

12. Verfahren zum Vulkanisieren eines Organopolysiloxans, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Vulkanisationsmittel der allgemeinen Formel



in der G ein Siliziumatom oder einen Siloxanrest, R einwertige Kohlenwasserstoffreste oder halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste, R' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Z einen Oxiranrest, einen Cyanorest oder einen Carboxyrest, m

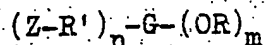
009838/2087

BAD ORIGINAL

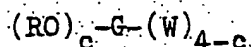
- 37 -

eine Zahl von 2 bis 3 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, mit einem endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Organopolysiloxan und einem metallorganischen Katalysator mischt und anschließend das Gemisch bei Raumtemperatur vulkanisiert.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vulkanisationsmittel ein Gemisch der allgemeinen Formeln



und



verwendet, in der G ein Siliziumatom oder einen Siloxanrest, R einwertige Kohlenwasserstoffreste oder halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffe, R' einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Z einen Oxiranrest, einen Cyanorest oder einen Carboxyrest, W einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste, Alkoxyreste oder Aryloxyreste, c eine Zahl von 2 bis 4, m eine Zahl von 2 bis 3 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Organopolysiloxan ein Organopolysiloxan der allgemeinen Formel :

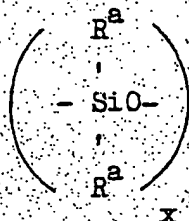
009838/2087

BAD ORIGINAL

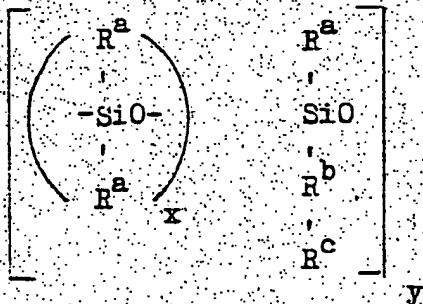
- 38 -

HO-Q-H

verwendet, in der Q ein Siloxan der Formel



oder ein modifiziertes Siloxan der Formel



bedeutet, in der R^a einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste oder Cyanoalkylreste, R^b einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, R^c einen polymeren, durch eine Kohlen -

- 39 -

stoff-Kohlenstoff-Bindung an R^b gebundenen organischen
Rest, x eine Zahl von 1 bis 20.000 und y eine Zahl von
1 bis 500 bedeuten.

Für: Stauffer-Wacker Silicone Corporation


Rechtsanwalt

009838/2087